



TITLE:

液体 He^3 - He^4 の二相分離

AUTHOR(S):

松田, 博嗣; 松原, 武生

CITATION:

松田, 博嗣 ...[et al]. 液体 He^3 - He^4 の二相分離. 物性研究 1963, 1(1): 17-28

ISSUE DATE:

1963-10-15

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/85489>

RIGHT:

少くとも地球を相手とするような帯電現象に対して充分有効な装置たりうるであろう。このような見地から我々は相対余剰電荷測定器としてのこの新型金箔検電器の試作にぼつぼつとりかゝっている所である事を附記して本論を終ることとする。

液 体 He^3 - He^4 の 二 相 分 離

松 田 博 嗣 (京大理)

松 原 武 生 ()

§ 1. Introduction

Fifty-three Conference で知られる 1953 年の国際理論物理学会から早くも恰度 10 年の歳月が流れた。京大人文科学研究所の 2 階の classic な hall で Professor Prigogine が黒板に linear coupled oscillator の図をかきながら早口の French English で isotopic mixture の話をされたことが脳裏によみがえってくる。その後 Physica に発表された一連の論文で Prigogine らは二種の isotope よりなる lattice において isotope が Pure isotope の二相に分離しているときと混合しているときの零点エネルギーの差について次の結果を得た。¹⁾²⁾³⁾

- (i) 一般に二相に分離しているときの方が zero point energy は低い。
- (ii) harmonic model ではそのエネルギー差は小さく、摂動論によれば He^3 - He^4 で 0.003°K の程度である。このことは一次元、三次元で本質的な差はない。
- (iii) Lennard-Jones の 6-12 potential

$$V(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{r}{\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{r}{\sigma} \right)^6 \right\} \quad (9)$$

を用いて anharmonicity を estimate し、摂動で零点エネルギーの変化を調べると、reduced De Broglie 波長 $\lambda \equiv \frac{h}{\sigma \sqrt{Mc}}$ (M : atomic mass) が 0.1 程度より大きいときは mean lattice spacing をかえる anharmonicity からの寄与の方が (II) のそれより大きくなる。 He^4 では $\lambda \sim 2.6$ なので anharmonicity が非常に重要であるが数値的には摂動論の結果は信頼出来ない。

(IV) そこでこのエネルギー変化には主に体積変化を通じてきく効果が重要と考え、isotope A と B の混合物の molar free energy を

$$f_m(x_A, x_B, \bar{v}) = x_A f_A(\bar{v}) + x_B f_B(\bar{v}) + kT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (2)$$

と仮定した。³⁾⁴⁾ ここに \bar{v} は mixture の molar volume で、 $f_A(v)$, $f_B(v)$ は molar volume が v のときの pure A と B の molar free energy, x_A , x_B は mole fraction である。 $f_A(v)$, $f_B(v)$ を pure isotope の実験から定め、液体 He^3 - He^4 では大体 0.7°K 以下で二相分離が起り得ると予言した。

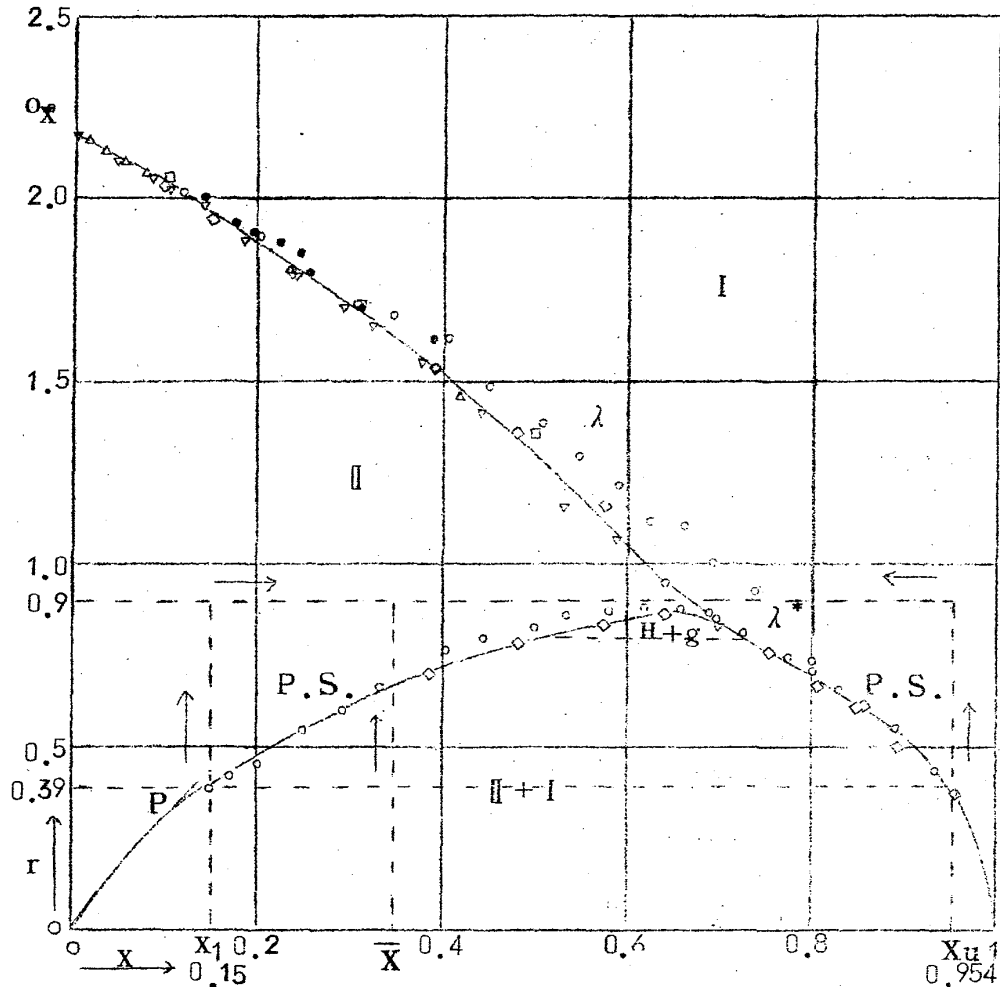
1956 年 Walter, Fairbank の実験で見事にこの予言は裏書された。⁵⁾

その後くわしい測定で二相分離の様子は実験的に解明されつつある。⁶⁾⁷⁾

(第 1 図参照)

しかし分子論的にみて液体 He^3 - He^4 の二相分離を起す主な原因は何であろうか。anharmonicity が重要であるにしても atom が各 cell に localize したようなモデルで十分に理解されることであろうか。 λ 転移は localized model では説明出来ない。Prigogine は excitation energy は別として、ground state の energy は cell model で十分理解出来ると考えているようであるが⁹⁾、何かそれでは定性的にも具合の悪

第1図 (8) より転載)



The lambda and phase separation temperatures as functions of the liquid concentration. The smoothed line denotes the values of Roberts and Sydoriak

- △ Dokoupil
- Zinoveva and Peshkov
- Kerr
- ▽ Elliot and Fairbank
- ⊗ Eselson, Berezniak and Kaganov
- ◇ This publication

P. Theoretical value theory Pomeranchuk

X_u = concentration of the ^3He rich upper phase

X_1 = concentration of the ^4He rich lower phase

X = average concentration of the condensed mixture.

いことは果して起らないだろうか。λ点をも与えるような non-localized model で一貫して二相分離を扱えないだろうか。isotope の mass のちがいと統計の違いはどちらがどの程度重要であろうか。Hecht et al. は λ点の混合による変化は主に Bose, Fermi 統計の差によるが、二相分離には mass のちがいによる dynamical effect の方が重要であり、統計のちがいだけでは分離は起らぬとしている。¹⁰⁾ しかし Feynman の指摘にもある通り特に Fermi 統計の効果の扱い方に疑問があり、¹¹⁾ その結論は必ずしも確実とは考えられない。そこで液体 He⁴ の特異な性質を導くのに有効であつた Matsubara-Matsuda lattice model¹²⁾ の立場からこの問題を考察してみたい。以下簡単のため主として 0°K についてのみ考える。

§ 2. One He³-atom in liquid He⁴

液体 He⁴ 中に 1 個 He³-atom を入れるためのエネルギー μ_3 を考える。ここで He³ は He⁴-medium 中にある体積 v_3 の cavity を作つてその中に局在しており、そこには He⁴ は入りえないと考える。すると

$$\mu_3 = \epsilon_3 + \delta E \quad (3)$$

とかけよう。ここに ϵ_3 は cavity 中の He³ 自体に由来するエネルギーで δE は cavity のために He⁴-medium 中に生じたエネルギー変化である。

δE を評価するために上記 M-M lattice model を援用しよう。この model で格子は simple cubic, 格子定数は He⁴-atom の core の直径 d 程度で密度によらぬ定数である。これによると液体 He⁴ のエネルギーは次の 3 部分よりなると考えられる。

- (A) localization energy: これは atom が一つの格子点に局在しているときの kinetic energy で $\frac{1}{2} z N_4 J$ ($J \equiv \hbar^2 / Md^2$, z は格子の配位数, N_4 は He⁴ atom の数) に等しい。これは運動の恒量である。
- (B) delocalization energy: これは atom が互に位置を交換しながら

空間をへめぐっているために生ずる運動エネルギーの変化で負の量である。

このエネルギーは各格子点に局在する大きさ $\frac{1}{2}$ の仮想的な spin を考え

$$\sum_i S_{iz} = N_4 - \frac{N}{2} \quad \left(\sum_i \text{は格子点についての} \right) \quad (4)$$

和。 N は格子点数)

なる条件下で

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} (s_{ix} s_{jx} + s_{iy} s_{jy}) \quad (5)$$

により表される。ただし s_{ix}, s_{iy}, s_{iz} は Pauli spin operator であり, $\sum_{\langle ij \rangle}$ は nearest neighbor についての和である。全運動エネルギーは(A)+(B)で与えられ, λ 転移は(5)に由来する virtual spin system の magnetic transition として説明された。

(C) attractive potential: potential energy の中 core によるものは(A),(B)で折込み済である。attractive potential による potential energy は密度・温度のなめらかな関数で, 比較的 long range force であるので近似的に運動の恒量とみなす。

さて cavity が出来るとそこには He^4 がくることが出来ないために, そこで spin 系の nearest neighbor bond が切れたことになつて(5)の右辺の和の数が減少する。条件(4)を近似的に考慮するために grand canonical ensemble の考えに従つて \mathcal{H} の代りに

$$\mathcal{H}_F = \mathcal{H} + H \sum_i s_{iz} \quad (6)$$

を考え, parameter H は平均値 $\langle \sum_i s_{iz} \rangle$ について

$$\langle \sum_i s_{iz} \rangle = N_4 - \frac{N}{2} \equiv N \left(\rho_4 - \frac{1}{2} \right) \quad (7)$$

が成立つように定めればよい。I によれば液体 He^4 では $J/k \sim \frac{40}{3} \text{K}$,

$0.6 < \rho_4 < 0.7$ である。従つてわれわれは x, y 面内に ferro 的な相互作用, z 方向に磁場の存在する spin 系を頭に描けばよい。cavity の

ところでは bond が切れているから x, y 面内に spin を揃えようとする働きが弱くなつて, cavity 近傍では磁場のために遠方にくらべて spin の z 成分がます。これはそこで He^4 の密度が増したことになる。故に H を十分遠方での密度が pure He^4 のそれと一致するように選ぶと等圧下での密度の増加が得られる。すなわち He^3 の dilute solution において ($x_3 \ll 1$), その molar volume を

$$V = V_3 x_3 + V_4 x_4 + \alpha x_3 x_4 \quad (8)$$

とかいたとき $\alpha < 0$ が期待される。ただし V_3, V_4 はそれぞれ pure He^3, He^4 の molar volume である。

かくて等圧下で N_4 を固定して cavity を作るとき

$$\delta E = (\delta E)_1 + (\delta E)_2 + (\delta E)_3 \quad (9)$$

とかけよう。ここに $(\delta E)_1$ は cavity により bond がたち切られるためのエネルギーの増し高, $(\delta E)_2$ は (8) にみられるような体積収縮により N が減少し, そのための bond 数減少に伴うエネルギーの増加である。

$(\delta E)_3$ は cavity 近傍で密度がまして spin の x, y 成分が減少したため起るエネルギーの増加である。

これらの量の order を簡単に当るために, まず一次元で Bragg Williams 近似を用いて計算し, それをもととして 3 次元の場合簡単な補正を加えた。cavity の体積がほぼ d^3 程度のときはこの近似は大きさの程度にはそう影響しないだろう。その結果は次の通り:

$$\alpha = - \frac{\sin^2 \theta \cos \theta}{(2 - \cos^2 \theta e^{-\psi})(1 - e^{-\psi})} V_4 \quad (10)$$

$$\text{ただし } \cos \theta \equiv 2\rho_4 - 1, \quad \text{ch } \psi \equiv 1/\cos^2 \theta. \quad (11)$$

$$(\delta E)_1 = \frac{3}{4} J \sin^2 \theta, \quad (12)$$

$$(\delta E)_2 = \frac{1}{8} J \frac{\sin^4 \theta \cos \theta}{(2 - \cos^2 \theta e^{-\psi})(1 - e^{-\psi}) \rho_4}, \quad (13)$$

$$(\delta E)_3 = \frac{1}{4} J \frac{(\sin \theta \cos \theta)^2 (1 + 2e^{-\psi})}{(2 - \cos^2 \theta e^{-\psi})(1 - e^{-\psi})}. \quad (14)$$

ただし α を評価するとき、 v_3 は pure He^3 のときの atomic volume に等しいと仮定した。

$$J/k \sim \frac{4^0}{3} \text{K}, \quad \rho_4 = 0.6 \text{ として当つてみると}$$

$$\alpha \sim -2.7 \text{ cc/mole} \quad (15)$$

$$\left. \begin{aligned} (\delta E)_1/k &\simeq 1.0^0 \text{K} \\ (\delta E)_2/k &\simeq 0.06^0 \text{K} \\ (\delta E)_3/k &\simeq 0.01^0 \text{K} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

$$\therefore \delta E/k \simeq 1.1^0 \text{K}$$

が得られる。因みに実験⁴⁾¹³⁾では 1.4^0K で

$$\alpha \simeq -2.1 \text{ cc/mole} \quad (15')$$

となつていて order が合う。

今度は N_4 コの He^4 の系に更に 1 コの He^4 atom をつけ加えたときのエネルギー変化を μ_4 とすると

$$\mu_4 = 3J + (\Delta E)_\alpha + (\Delta E)_\rho \quad (17)$$

とかけよう。ここに各項はそれぞれ localization, delocalization, potential energy よりの寄与である。再び B-W 近似を用いると直ちに

$$(\Delta E)_\alpha/k = -\frac{3}{4} J \sin^2 \theta / (\rho_4 k) \sim -1.7^0 \text{K} \quad (18)$$

が得られる。かくて

$$\mu_3 - \mu_4 = \delta E - (\Delta E)_d + \{ \epsilon_3 - 3J - (\Delta E)_\rho \} \quad (19)$$

となるが、今 He^3 が入ったときと He^4 が入ったときとの potential energy の変化を無視し、上式第3項を mass の差に由来する localization energy の差と考えると

$$\{ \epsilon_3 - 3J - (\Delta E)_\rho \} / k \simeq 3(\frac{4}{3} - 1)J/k \simeq 1.3^\circ\text{K}. \quad (20)$$

よつて

$$(\mu_3 - \mu_4)/k \simeq 1.1 + 1.7 + 1.3 \simeq 4.1^\circ\text{K} \quad (21)$$

となる。一方実験⁸⁾では $0.6 \sim 1.0^\circ\text{K}$ において

$$(\mu_3 - \mu_4)/k \simeq 4.5^\circ\text{K} \quad (21')$$

であるのでやはり定性的な一致はよいようである。

§ 3. Two He^3 -atoms in liquid He^4

(16) で判るように He^4 medium 中に cavity が出来たときのエネルギー変化に主にきくのは virtual spin system の bond がきれたことによる影響 $(\delta E)_1$ である。すると体積 d^3 程度の2つの cavity が隣り合っているときと離れているときとでは大体切れる bond の数が1コ異なる。従つてそのエネルギー差は B-W 近似で

$$\epsilon_2 \simeq \frac{J}{4} \sin^2 \theta \simeq \frac{1}{3} k \quad (22)$$

の程度である。

さてここで regular solution の二相分離を思い出そう。¹⁴⁾ regular solution で二種の atom A, B を格子点上に配置したとして最近接原子間の potential energy を Table 1 のようにかくと、二相分離の起り得る最高温度は $T_{\text{crit}} = W_{AB}/2$ (23)

で与えられる。

Table 1.

bond	potential energy
A-A	$-2 \chi_A/z$
B-B	$-2 \chi_B/z$
A-B	$(-\chi_A - \chi_B + w_{AB})/z$

今 cavity を table 1 の例えば A-atom と考え、cavity のないところには B-atom が占めているとすると cavity が相隣るときには離れているときより A-B が 2 コ少く A-A, B-B が 1 コずつ多いから

$$\epsilon_2 = 2w_{AB}/z \quad (24)$$

である。 $z=6$ として、(22), (23), (24) より

$$T_{\text{crit}} \simeq 0.5^\circ\text{K} \quad (25)$$

が得られる。第 1 図に見られるように実験では

$$T_{\text{crit}} \simeq 0.9^\circ\text{K} \quad (25')$$

であり、やはり order は一致する。

§ 4. Discussions

Prigogine の cell model^{5), 15)} を (2) 式の background としてとれば、 He^3 が一コ液体 He^4 中に入つたときの cavity (cell) の体積 v_3 は pure He^4 の atomic volume v_4^0 に等しくなると考えることになる。従つて He^3 の cell volume が pure He^3 のときの v_3^0 から v_4^0 に圧縮されるためのエネルギー変化が μ_3 に主にきくと考えるわけである。

ここで指摘したいのは一般に (i) $v_3 < v_3^0$ ではあろうが上のように

$v_3 = v_4^0$ であるべき根拠はない。つまり液体中の cell は He^3 近傍のところで歪んでいてもよい筈である。(ii) Prigogine らの考えなかつた cavity formation による He^4 系への reaction の効果が (16) で判るように単なる mass のちがひによる効果 (20) と同程度のエネルギーを与え、しかも種々の実験結果を定性的に説明し得ていることは He^4 が boson であること、 He^3 は He^4 とは identical particle でないために He^4 -medium から嫌われること、すなわち統計効果が決して無視出来ないことを示している。

さてわれわれのとつた近似の正当性であるが、先ず B-W 近似から spin wave 近似に進んでみると、 α は不変、(21) の代りには

$$(\mu_3 - \mu_4)/k \simeq 5.3^\circ\text{K} \quad (21'')$$

が得られ、(25) の代りに

$$T_{\text{crit}} \simeq 0.9^\circ\text{K} \quad (25)$$

が得られ order が変るようなことはない。次にわれわれの行なつたように 3 次元を 1 次元からの簡単な補正で考えて本当によいかどうかについては検討の余地が残されている。

ところで興味のあるのは § 2, 3 で考えたような効果の圧力依存性である。I で見たように加圧によつて液体状態で ρ_4 は大体 0.6 から 0.7 まで増すことが出来る。直ちに判るように ρ_4 の増加はわれわれの考えた reaction の効果を減小させる。たとえば $\rho_4 = 0.6$ と 0.7 とにおける T_{crit} の比は (10), (22), (23), (24) より

$$\frac{(T_{\text{crit}})_{\rho_4 = 0.7}}{(T_{\text{crit}})_{\rho_4 = 0.6}} \simeq 0.9 \quad (26)$$

で加圧により T_{crit} は 10 % 程度低下すると予想される。

一方 (2) において $f_B(v)$ は pure isotope の zero pressure に対応する $v = v_B^0$ で極小であるから、Prigogine 流だと $v_4 = v_4^0 = v_B^0$

近くで加圧すると excess free energy

$$f_{\text{exc}} \equiv f_m(x_A, x_B, \bar{v}) - x_A f_A(v_A) - x_B f_B(v_B) \quad (27)$$

は増加し、従って T_{crit} が逆にますますことが期待される。

故に T_{crit} 又は f_{exc} の圧力依存性を実測することにより果して Prigogine の無視した cavity formation により He^4 系の受ける reaction の効果が本質的か、それともわれわれが serious に考えなかつた cell 内の He^3 固有のエネルギー変化が本質的かが明瞭になるであろう。

以上 M-M lattice model から簡単な近似のもとで液体 He^3 - He^4 二相分離に関連する主な性質が大体みちびかれることが判つた。先に筆者は M-M lattice model から He^3 - He^4 の気液平衡における Raoult の法則からの著しいずれを説明出来ることを示した。¹⁶⁾ しかしそのときはこうした現象が mass の効果か統計の効果か等の問題を十分には考えなかつた。ここにわれわれはこの問題に関しては圧力効果の測定がよい手掛りになると考える。そうした実験が待たれる次第である。

文 献

- 1) I. Prigogine, R. Bingen and J. Jeener, Physica 20 (1954), 383.
- 2) I. Prigogine and J. Jeener, Physica 20 (1954), 516.
- 3) I. Prigogine, R. Bingen and A. Bellemans, Physica 20 (1954), 633.
- 4) M. Simon and A. Bellemans, Physica 26 (1960), 191.
- 5) G. K. Walters and W.M. Fairbank, Phys. Rev. 103

(1956), 262.

- 6) 小野周, 上甲崇, 日本物理学会誌 第18巻第1号 p.34.
- 7) J. Beenakker, "Low-temperature Physics" edited by C. De Witt et., Gordon and Breach, New York (1962), p.261.
- 8) R. De Bruyn Ouboter, K.W. Taconis, C. Le Pair and J.J.M. Beenakker, Physica 26 (1960), 853.
- 9) I. Prigogine, "Helium Three", Proc. 2nd Symposium on Liquid and Solid Helium Three, Ohio State University Press (1960), p.178.
- 10) C.E. Hecht, R. Kikuchi and Stein, *ibid.* p.179 ; Phys. Rev. to be published.
- 11) R. Kikuchi, Phys. Rev. 99 (1955), 1684.
- 12) T. Matsubara and H. Matsuda, Prog. Theor. Phys. 16 (1956), 569. これをIと略称する。
- 13) E.C. Kerr, "Low Temperature Physics and Chemistry", Proc. 5th Internat. Conf., University of Wisconsin Press (1958), p.158.
- 14) 例えば R. Fowler and E.A. Guggenheim, "Statistical Thermodynamics", Cambridge (1952), p.351.
- 15) I. Prigogine, Adv. in Phys. 3 (1954), 131.
- 16) H. Matsuda, Prog. Theor. Phys. 18 (1957), 357.